

·研究简报·

缩酮胺合锌催化二氧化碳和氧化环己烯共聚*

张 敏^{1,2} 陈立班^{1**} 秦 刚¹ 李卓美²

(¹ 中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

(² 中山大学高分子研究所 广州 510275)

关键词 二氧化碳, 氧化环己烯, 共聚反应, 催化剂, 缩酮胺合锌配合物

二氧化碳作为单体与环氧化物的共聚反应近年来越来越受到重视. 该反应不经过高耗能的还原过程, 二氧化碳利用率高, 所得到的产物聚碳酸酯在塑料、弹性体、涂料、胶粘剂、食品包装材料和生物降解材料等方面有广泛的应用. 二氧化碳与氧化环己烯的交替共聚物聚碳酸亚环己酯玻璃化转变温度较高(T_g 为 120°C), 热分解温度达 210°C 以上^[1], 是一种性能优良的高分子材料. Cheng 等于 1998 年首次报道了一种缩酮胺合锌催化剂^[2]. 它是由 β -二酮(乙酰丙酮)与 2,6-二异丙基苯胺为原料合成的, 具有西佛碱结构, 用于二氧化碳与氧化环己烯的共聚反应并取得极好的催化效果 ($49400\text{ g Polymer/mol Cat}$). 人们认为此类催化剂有重要的发展前景, 并关心从其它二酮和其他的胺类合成此催化剂的可能性. 本文首次用 α -二酮和 γ -二酮(2,3-丁二酮与 2,5-己二酮)为原料, 并用苯胺代替价格昂贵的 2,6-二异丙基苯胺, 合成并表征了配体, 从而制备了两种新型催化剂, 将其用于二氧化碳与氧化环己烯的共聚反应取得了成功.

1 原料与实验步骤

原料: 2,3-丁二酮为上海双喜香料助剂厂化学纯试剂, 经蒸馏后使用. 2,5-己二酮为 Merck 进口试剂, 纯度为 97%, 未经处理直接使用. 苯胺为广州化学试剂厂化学纯试剂, 蒸馏后使用. 氧化环己烯(以下简称 CHO)为 ACROS 进口试剂, 纯度为 97%, 用 CaH_2 在室温下干燥(用 KF-1 型水分测定仪测得水分含量小于 400×10^{-6}). 二氧化碳为钢瓶装商用品, 直接使用. 高纯氮为钢瓶装商用品, 直接使用. 所用溶剂均为国产分析纯产品, 用 0.3 nm 分子筛干燥后使用. 二乙基锌按文献[3]方法

合成, 经蒸馏纯化后使用.

丁二酮与苯胺的缩合反应: 在 100 mL 的单口烧瓶中加入新蒸 2,3-丁二酮 2 mL, 新蒸苯胺 8 mL, 乙醇 40 mL, 在 80°C 加热回流, 反应约 8 h 后将反应液倒出, 待溶剂挥发后得到亮黄色晶体即为西佛碱 N,N' -二苯基-2,3-丁二亚胺 (N,N' -Diphenyl-2,3-butadiimine, 以下简称 DPB). 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$, 分子量为 236, 熔点为 135°C .

己二酮与苯胺的缩合环化反应: 在 100 mL 的单口烧瓶中加入 2,5-己二酮 2 mL, 新蒸苯胺 8 mL, 乙醇 40 mL, 在 80°C 加热回流, 反应 48 h 后将反应液倒出, 室温下缓慢结晶, 约一星期后结晶出红色晶体, 为 N -苯基-2,5-二甲基吡咯 (N -Phenyl-2,5-dimethyl-pyrrole, 以下简称 PDP). 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$, 分子量为 171, 熔点 43°C .

N,N' -二苯基-2,3-丁二亚胺合锌 (DPBZn) 与 N -苯基-2,5-二甲基吡咯合锌 (PDPZn) 催化剂的制备: 称 DPB 0.236 g (1 mmol), 加入已加磁力搅拌子的带考克支管的反应瓶中, 红外灯加热下抽真空干燥后充入高纯氮. 在通氮气下用针筒抽 10 mL 甲苯从考克中注入反应瓶, 磁力搅拌溶解. 冰浴冷却下用针筒加入 0.6 mL (5.9 mmol) 二乙基锌, 搅拌 1 h 后移去冰浴, 换上 80°C 油浴, 加热回流 8 h 左右. 再冷却至室温, 加入甲醇 0.24 mL (5.9 mmol), 待反应没有气体放出时得到催化剂的甲苯溶液. 将上层甲苯溶液抽出蒸干即得黄色固体为 DPBZn 催化剂. PDPZn 型催化剂的合成步骤同上.

DPBZn 与 PDPZn 催化二氧化碳与氧化环己烯共聚反应: 用针筒抽 PDPZn 溶液 1 mL (含 PDPZn 1 mmol)、氧化环己烯 3 mL 在氮气保护下加入 130 mL 高压釜中, 再充入二氧化碳 10 g, 在 80°C 下

反应 14 h. 产物用氯仿或二氯甲烷溶解后再加甲醇沉淀. 将沉淀物在 70℃ 真空干燥 2 h 后称重为 1.68 g. DPBZn 催化共聚反应步骤同上.

催化剂及共聚产物的表征: IR 图谱用 Analect 公司的 RFX-65 型 FTIR 仪测定. $^1\text{H-NMR}$ 用 DRX-400 测定. 特性粘数用氯仿作溶剂于 30℃ 下用乌式粘度计测定. $\text{P}(\text{CO}_2\text{-CHO})$ 中各单元分数 f 及聚碳酸酯与聚醚含量可参照文献[1]从 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移为 4.7 与 3.4 各讯号的积分强度计算.

2 DPB 型与 PDP 型配体及其催化剂的合成与结构

配体合成是利用过量苯胺与二酮的反应. 通过光谱研究, 发现从 α -二酮所得配体 DPB 是正常缩合产物(式 1); 而从 γ -二酮所得配体 PDP 则是缩合和环化的结果, 呈取代吡咯环结构(式 2). 这与文献[2]中 β -二酮与 2,6-二异丙基苯胺缩合的西佛碱型配体有很大的不同. 配体的 IR 谱中 3333、3500 cm^{-1} 处的 N—H 双峰消失, 1715 cm^{-1} 处酮的 C=O 峰消失; DPB 在 1592 cm^{-1} 显示吸收, 可推知 C=N 的生成; PDP 在 1598 cm^{-1} 处显示吸收, 可推知 C=C 的生成. 配体的质谱分析发现在 235 处有 DPB 的分子离子峰(DPB 的分子量为 236), 在 118 处有对称断裂片段的离子峰, 在 77 处有苯环的离子峰. PDP 在 170 处有分子离子峰(PDP 的分子量为 171), 在 77 处有苯环离子峰. $^1\text{H-NMR}$ 分析见图 1, 其中各峰的化学位移的归属已在方程式 1、2 中指明. 红外、质谱、核磁的结果与式 1、2 所示结构完全吻合.

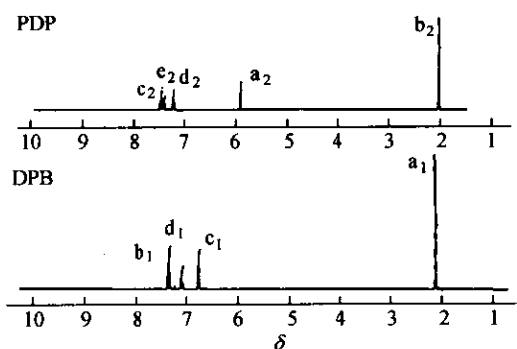
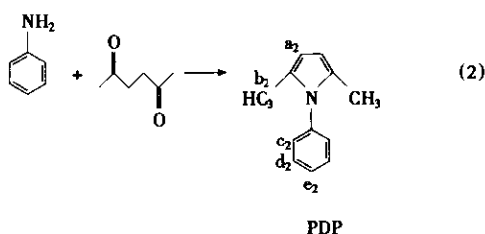
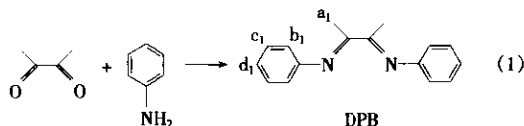
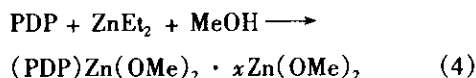
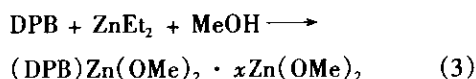


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of DPB and PDP

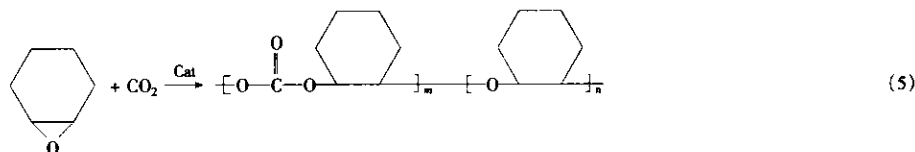
PDP 和 DPB 配体和二乙基锌、甲醇反应生成共聚催化剂 PDPZn (式 3) 及 DPBZn (式 4). 催化剂为黄色粉末, 可溶于甲苯中, 不溶于环己烷. 遇空气中微量水分即分解.



x 为 0.5 ~ 1 的小数, 由于体系中有少量未除净的甲醇锌所致. 甲醇锌本身没有催化活性, DPB 与 PDP 配体的锌配合物构成活性中心, 催化效率以此为基础计算.

3 共聚反应及其产物的表征

二氧化碳与氧化环己烯催化共聚反应的方程式如式 5 所示:



其中 m 表示聚碳酸酯分子数, n 表示聚醚分子数, m 和 n 值可由 $^1\text{H-NMR}$ 图计算得出.

用两种催化剂催化二氧化碳与 CHO 共聚的产物为白色粉末, 其 IR 谱在 1750 cm^{-1} 处显示聚碳酸酯键的 C=O 伸缩振动吸收峰; 1800 cm^{-1} 处为少量环状碳酸酯 C=O 伸缩振动. 因为二氧化

碳不能均聚, 氧化环己烯可以均聚成醚链, 而二氧化碳与氧化环己烯可以共聚生成碳酸酯链, 所以两种共聚物均是二氧化碳与氧化环己烯交替共聚的碳酸酯链与少量聚醚链组成的. 从共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 图可算出产物中碳酸酯的含量 f_c . 一些聚合实验结果如表 1 所示.

曾将这两种催化剂用于二氧化碳与环氧丙烷的共聚反应,结果只能得到微量产品.显然氧化环

己烯在与二氧化碳共聚的机理方面和环氧丙烷有所不同.

Table 1 Copolymerization of CO₂ and CHO using *N, N'*-diphenyl-2,3-butadiimine & HAM catalyst

Run	Cat (mmol)	<i>t</i> (h)	CHO (mL)	CO ₂ (g)	[η]	<i>Y</i> ^a (g Polymer/mol)	<i>f</i> _{CO₂}
90703	DPBZn/1	16	3	10	0.115	3000	0.476
90764	PDFZn/1	14	3	10	0.368	16800	0.424

^a The efficiency of two catalysts were counted according to the mole of precursors;

^b The CO₂ mole fraction in copolymer, the alternative copolymer is 0.5.

以上实验结果表明,用 α -二酮与 γ -二酮与苯胺缩合物与锌首次制备的配合物,完全可以如同用 β -二酮与 2,6-二异丙基苯胺制备的催化剂^[2]那样,作为二氧化碳与环氧化物共聚催化剂. γ -二酮的缩合产物具有吡咯环结构,与相应的 α -二酮

缩合物有很大区别.催化剂合成中用苯胺代替了价格昂贵的 2,6-二异丙基苯胺,可降低催化剂成本,后者向活性中心提供的位阻效应可以用其它方法取得,有关的工作正在进行中.

REFERENCES

- 1 Zhang Nanyan(张南燕), Chen Liban(陈立班), Yang Shuying(杨淑英), Yu Aifang(余爱芳), He Shujie(何树杰). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2000, (6): 718 ~ 722
- 2 Cheng M, Lobkovsky E B, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(42): 11018 ~ 11019
- 3 Noller C R. Diethyl Zinc. In: Blatt A H, ed. *Organic Syntheses Collective*, Vol II (10 ~ 19). New York: John Wiley & Sons Inc, 1955. 128 ~ 130

COPOLYMERIZATION OF CO₂ AND CYCLOHEXENE OXIDE CATALYZED BY Zn COMPLEXES WITH KETONE-AMINE CONDENSATES

ZHANG Min^{1,2}, CHEN Liban¹, QIN Gang¹, LI Zhuomei²

(¹ Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

(² Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Two catalyst precursors—DPB (*N, N'*-diphenyl-2,3-butadiimine) and PDP (*N*-phenyl-2,5-dimethyl-pyrrole) were synthesized by reactions of diketones and aniline in alcohol. *N, N'*-diphenyl-2,3-butadiimine and *N*-phenyl-2,5-dimethyl-pyrrole were characterized by IR, ¹H-NMR and MS, and were found to have diimine and substituted pyrrole ring structure, respectively. The condensates *N, N'*-diphenyl-2,3-butadiimine and *N*-phenyl-2,5-dimethyl-pyrrole both were treated with ZnEt₂ and then with methanol, resulting in Zn complexes with the diketone-aniline condensates (DPBZn and PDFZn). The two complexes were applied as catalysts for the copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide. One mole of DPBZn and PDFZn may generate 3000 and 16800 g of polymers, respectively. The obtained copolymers were also determined to have CO₂ fractions of 0.424 ~ 0.476 (by ¹H-NMR) and intrinsic viscosity [η] of 0.115 ~ 0.368 dL/g in chloroform at 30°C.

Key words Carbon dioxide, Cyclohexene oxide, Copolymerization, Catalyst, Diketone-aniline condensate